

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-153878

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.	G03G 9/087
	C08F 2/00
	C08F 2/18
	C08F 2/44

(21)Application number : 08-329104

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF POLYMERIZED TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a polymerized toner by suspension polymerization while suppressing the formation of a deformed polymerized toner having a large particle diameter and other than the conventional spherical polymerized toner and a polymerizing apparatus used for producing the objective toner.

SOLUTION: A polymerizable monomer compsn. contg. at least a polymerizable monomer and a colorant is suspended in an aq. dispersive medium contg. a dispersant and colored polymer particles are formed by polymn. with a polymn. initiator to produce the objective polymerized toner. In this case, a polymerizing apparatus with a sprayer is used and water or an aq. dispersive medium mixed with a dispersant is sprayed from the sprayer on the inner wall of the vapor phase part of a polymerizing unit and/or its accessory instrument.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.11.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3796862

[Date of registration] 28.04.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-24057

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.12.2005

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-153878

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 8 4
C 0 8 F	2/00	C 0 8 F	2/00	E
				H
	2/18		2/18	
	2/44		2/44	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-329104

(22) 出願日 平成8年(1996)11月25日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 山本 寛

山口県徳山市那智町2-1 日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 重合トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 懸濁重合法により、通常の球形の重合トナー以外の大粒径で異形化した重合トナーの生成を抑制することができる重合トナーの製造方法、及び該製造方法に使用される重合装置を提供すること。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系分散媒体中で懸濁させ、重合開始剤により重合して着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布することを特徴とする重合トナーの製造方法、及び該重合トナーの製造方法に使用される重合装置であって、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布するための散布装置を配置してなる重合装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系分散媒体中で懸濁させ、重合開始剤により重合して着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布することを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の重合トナーの製造方法に使用される重合装置であって、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布するための散布装置を配置した重合装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等において用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法により粒径が揃った球形の重合トナーを製造する方法に関する。また、本発明は、このような重合トナーを製造するための重合装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電気的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法とがある。静電荷像現像剤としては、トナーとキャリア粒子とからなる二成分現像剤と、実質的にトナーのみからなる一成分現像剤とが知られている。一成分現像剤には、トナーの中に磁性粉を含有させた磁性一成分現像剤と、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤とがある。これらの現像剤の中でも、非磁性一成分現像剤は、画像形成装置の小型化やカラー化に対応することができ、転写性や定着性も良好であるため、汎用されるに至っている。

【0003】トナーには、優れた流動性と、安定した摩擦帯電性を有し、長期にわたって感光体上のカブリや画像濃度の低下が発生せず、高品質の印字が可能であることが求められている。トナーの流動性が悪いと、現像剤の供給不良となって、画像がカスレたり、画像濃度が低下する。また、トナーの流動性が悪いと、クリーニング不良となって現像剤が感光体上に残留し、カブリを生じたり、トナーフィルミングが生じたりする。感光体上にトナーのフィルムが形成されると、画像に白抜けや黒色の汚れが発生し、画質が低下する。

【0004】トナーが優れた流動性を示し、高品質の画像を形成するには、球形であって、その粒度分布が小さいことが望ましい。トナーの製造方法のうち、粉砕法によるトナーは、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混練して均一に分散させた後、粉砕し、次いで、所望の粒径になるように分級することにより製造されている。粉砕法では、広い粒度分布の粒子が形成されやすく、特に、トナーを小粒子化する場合、過度に微粉砕された微粒子が大量に発生する。トナーが満足できる現像特性を示すには、その粒度分布がある程度狭いものでなければならない。そこで、粉砕して得られた粒子を分級して、粗大粒子と微粒子を除去する必要がある。そのため、粉砕法では、歩留が悪くトナーの収率が低い。また、粉砕法では、球形で表面が均一なトナーを作製することが困難である。

【0005】これに対して、懸濁重合法によりトナーを製造すると、粉砕工程を必要とすることなく、重合によって直接的に着色重合体粒子（重合トナー）を製造することができる。懸濁重合法では、通常、重合性単量体に、着色剤、帯電制御剤、油溶性重合開始剤、その他の添加剤を均一に溶解ないしは分散せしめた重合性単量体組成物を調製し、次いで、分散剤（分散安定剤）を含有する水系分散媒体中に攪拌機を用いて分散させて、重合性単量体組成物の微細な液滴粒子を形成させ、しかる後、昇温して懸濁重合することにより、所望の粒径を有する重合トナーを得ている。重合トナーは、球形で表面が均一であり、良好な現像特性を示す。

【0006】そのため、近年、小型化やカラー化が容易な非磁性一成分現像方式であって、しかも非磁性一成分現像剤として、帯電が均一な球形粒子として得やすい重合トナーを用いた現像方式が注目されている。非磁性一成分現像方式でかつクリーナーレス現像方式は、クリーニング装置が不要なために、部品コストが少なく、小型化に有利である。このクリーナーレス方式では、クリーニング装置がないために、トナー転写後の感光体上の残存トナー量が少ないことが要求されるが、重合トナーは、球形であるので、帯電が均一となり、高転写性を満足することができる。

【0007】このように、懸濁重合法による重合トナーは、一般に、球形であるため、転写性が良好で、多数枚の印字を行っても、トナーへのストレスが少なく、フィルミングの発生が少ないという特徴を有している。しかし、重合トナーを仔細に観察すると、一部に大粒径で、不定形の形状をした「異形化トナー」が存在する。異形化トナーは、電子顕微鏡で観察すると、通常の球形トナーとまったく異なっており、例えば、板状のものがねじれたような形状のもの、ペン先のようにとがったもの、球形に近くとも粉砕法トナーと同様に平滑でなく、表面にしわが多くあるものなど、明らかに生成過程が通常の重合トナーと異なることが判明した。大粒径のトナー

10

20

30

40

50

は、分級することにより除去することができるが、工程数が増えるので、分級は好ましくない。しかし、異形化トナーを分級工程で除去しないと、印字評価で、白い筋、カブリの発生が見られる。したがって、重合トナーの製造方法において、重合工程において、大粒径の異形化トナーの発生を防止することは、トナーの特性上のみならず、製造コスト上も重要事項になっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、懸濁重合法により粒径が揃った球形の重合トナーを製造する方法を提供することにある。より具体的に、本発明の目的は、懸濁重合法により、通常の球形の重合トナー以外の大粒径で異形化した重合トナーの生成を抑制することができる重合トナーの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、大粒径で異形化した重合トナーの生成を抑制することができる重合トナーの製造方法に使用される重合装置を提供することにある。本発明者は、懸濁重合法による重合トナーの製造工程を点検したところ、重合器の気液界面や気相部分の器壁にスケールの発生が観察された。そして、このスケールが異形化トナーの発生原因ではないかと推測し、昇温中及び重合中、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布したところ、スケールの発生が防止され、それによって、従来に比べて、大粒径の異形化トナーの発生率が顕著に抑制された重合トナーの得られることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系分散媒体中で懸濁させ、重合開始剤により重合して着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布することを特徴とする重合トナーの製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記の重合トナーの製造方法に使用される重合装置であって、重合器及び／または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布するための散布装置を配置してなる重合装置が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の重合トナーは、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して液滴粒子を造粒し、次いで、昇温して懸濁重合することにより製造することができる。重合開始剤としては、油溶性の重合開始剤を用い、通常、重合性単量体組成物中に添加する。

【0011】重合性単量体

本発明で使用する重合性単量体としては、ビニル基を有する単量体が好ましく使用される。重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアaryl（メタ）アクリレート等の不飽和（メタ）アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、 N -ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類；等を挙げることができる。これらの重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの単量体の中でも、スチレンなどの芳香族ビニル単量体及び／または不飽和（メタ）アクリル酸エステル類が好ましい。

【0012】着色剤

本発明で使用する着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ローダミンB、クリスタルバイオレット等の顔料及び染料を挙げることができる。染顔料は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。また、着色剤として、酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛等の金属酸化物；鉄、コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；なども適量の範囲で使用することができる。これらの金属酸化物や磁性粉を着色剤として使用する場合には、1 μ m以下の微粒子を用いることが好ましい。

【0013】重合開始剤

重合開始剤としては、使用する単量体に可溶性油溶性のものであればよく、例えば、メチルエチルパーオキシド、ジ- t -ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジ

10

20

30

40

50

カーボネート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート等の過酸化物類；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；などを挙げることができる。重合開始剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.1~20 重量部、好ましくは 1~10 重量部の割合で用いられる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加することもできる。

【0014】各種添加剤

重合性単量体組成物には、帯電制御剤、分子量調整剤、架橋性単量体、離型剤などを添加することができる。帯電制御剤としては、ニグロシン染料、モノアゾ染料、含金染料、亜鉛ヘキサデシルサクシネート、ハフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N, N'-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N, N'-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体、第 4 級アンモニウム塩とナフトースルホン酸との造塩化合物などを挙げることができる。帯電制御剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.01~5 重量部、好ましくは 0.05~3 重量部の割合で用いられる。

【0015】分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは、重合の途中で添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.01~10 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部の割合で用いられる。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体類を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、重合開始前、あるいは、重合の途中で添加することができる。架橋性単量体は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.01~10 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部の割合で用いられる。

【0016】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等の低分子量ポリオレフィン類、パラフィンワックス類、高級アルコール類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸エステル類、及び高級脂肪酸の金属塩類などを挙げることができる。離型剤は、重合性単量体 100 重量部に対し、通常、0.1~20 重量部、好ましくは 1~10 重量部の割合で用いられる。着色剤のトナー粒子中への均一分散化を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の滑剤；

シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを重合性単量体組成物中に存在させてもよい。このような滑剤や分散助剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1 程度の割合で用いられる。

【0017】懸濁重合法

重合性単量体組成物は、分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して液滴粒子を造粒し、次いで、昇温して懸濁重合する。本発明では、水系分散媒体として、水または水を主成分とする水性液体を用いることができる。分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子類；リン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の難水溶性塩類；珪酸等の無機高分子物質；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。特に、水溶性多価金属塩に水酸化アルカリ金属を反応させて難水溶性金属水酸化物コロイドを調製し、用いるのが好ましい。分散剤は、それぞれ単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。分散剤は、水系分散媒体 100 重量部に対して、通常、0.1~20 重量部、好ましくは 0.5~18 重量部の割合で用いられる。

【0018】本発明において、重合性単量体組成物と水系分散媒体との割合は、特に限定されないが、分散媒体中での造粒のし易さや重合反応中での粒子の分散安定性を考慮すると、系中の重合性単量体組成物の濃度が、通常、5~50 重量%、好ましくは 10~40 重量%、より好ましくは 20~35 重量%程度となる範囲が好ましい。造粒工程の後、造粒された重合性単量体組成物は、常法により懸濁重合して重合トナーを形成するが、本発明では、重合器及び/または重合器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布して、スケールの発生を防止する。スケールの発生を防止することにより、大粒径の異形化トナーの発生率が顕著に抑制された重合トナーの得られることは、本発明者らが初めて見いだした事実である。

【0019】懸濁重合法による重合トナーの製造方法においては、反応熱の除去、安全上及び操作上の要請、重合器の構造上の制限など様々な理由により、重合器の全空間を水系分散媒体で満たした状態で重合を行うことは少なく、通常は、気相部分が存在する状態で重合が行われる。この際、気相中のガス状単量体が気相部分の壁面に吸着し、そこへ飛散した重合開始剤によって、あるいは加熱されることによって、その部分で重合を開始したり、あるいは攪拌によって重合性単量体組成物が壁面上に付着し、その部分で重合を開始するなど、種々の理由によって、気相部分の重合器内壁にもスケールが発生して付着したり、水系分散媒体中に脱落する。すなわち、気相部分の重合器内壁で、周囲に分散剤がない状態で単

量体が重合するため、異形化した重合体が生成し、一部は水系分散媒体中に戻り、他の一部はそのまま内壁にスケールとして付着すると考えられる。したがって、気相部分内壁での異形化したトナーの発生を防止することが必要である。気相部分におけるスケールの付着は、重合器の内壁だけではなく、例えば、フランジ部分、視窓部分、重合資材を導入するためのパイプの内壁、安全装置を備えたパイプの内壁、攪拌機のシャフトなどの重合器の付帯機器の気相部分の内壁にも生じる。

【0020】スケールを防止する方法としては、水あるいは分散剤を混合した水系分散媒体を重合容器及び／またはその付帯機器の気相部の内壁に散布すると効果があることが判った。懸濁重合中、連続して散布することがスケールを防止するうえで好ましいが、反応系の水の量が多くなるために生産性が低下する。そこで検討した結果、重合器及び／またはその付帯機器の気相部の内壁が少なくとも水または分散剤を混合した水系分散媒体で濡れていれば、スケールの発生を防止できることを見いだした。したがって、間欠的散布が好ましい。間欠的散布を行うには、重合器の大きさ等にもよるが、水または分散剤を混合した水系分散媒体を連続的に10秒以上散布し、その後、1時間以下散布をやめる方法がある。連続的に1分以上散布し、20分以下散布をやめることが好ましい。いずれにしても、スケールが付着するおそれのある内壁が濡れた状態に保持されるようにすることが重要である。

【0021】散布装置としては、できるだけ広角度に水または分散剤を含む水系分散媒体を散布できるものが好ましく、例えば、360度の全角、上面180度、または下面180度の角度で散布できるものが用いられる。ただし、上面180度だけでは、気相と液相との界面及び散布装置本体へのスケール防止が不十分になることがあり、また、下面180度だけでは、上面内壁に付着するスケール防止が不十分になることがあるので、上面180度及び下面180度の角度で散布できるものであることがより好ましい。散布装置としては、上下方向と360度の方位を向くことができるものがより好ましい。図1に、ステンレス製重合器21の上部に、シャワーノズル23を設置し、水や水系分散媒体を散布25するようにした重合装置の例を示す。この重合器21は、攪拌翼22を備えており、攪拌により液相部分24は、図1に示すような形状になっている。散布装置としては、固定化したシャワーノズルだけではなく、広角度で回転して水や水系分散媒体を噴射できる各種の洗浄ノズルを使用することができる。また、散布装置は、複数個設置してもよい。

【0022】水または分散剤を混合した水系分散媒体の散布は、散布量によっても異なるが、通常、昇温開始から重合転化率80%以上、好ましくは95%以上になるまで行う。また、水または分散剤を混合した水系分散媒

体には、水溶性の重合禁止剤を含有させることが、スケール防止の上で好ましい。懸濁重合反応終了後、通常、酸洗、及び水洗により粒子表面に残留している分散剤を除去し、しかる後、脱水、乾燥することにより重合トナーを得ることができる。重合トナーとしては、多段重合により製造されたもの（例えば、カプセル型構造のトナー）であってもよい。重合トナーの体積平均粒径は、通常、1～50 μm 、好ましくは2～30 μm 、より好ましくは3～20 μm である。重合トナーには、コロイダルシリカなどの流動化剤を外添することができる。

【0023】現像装置

図2に、本発明の重合トナー（現像剤）を適用するのに好適な画像形成装置の一例の断面図を示す。この画像形成装置では、潜像担持体として感光体ドラム1が矢印方向に回転自在に装着されている。感光体ドラム1は、通常、導電性基体の外周に感光体層を設けた構造を有している。感光体ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段3、潜像形成手段4、及び転写手段6が配置されている。この画像形成装置では、図3に示すような通常用いられるクリーニング手段2が設けられていない。感光体ドラム1の表面（感光体層）をマイナスに帯電させる。帯電手段3としては、オゾンの発生を防止する上で帯電ロールを用いるのが好ましい。潜像形成手段4は、画像信号に対応した光を、一様に帯電された感光体ドラム1の表面に所定のパターンで照射して、被照射部分に静電潜像を形成する（反転現像方式）か、あるいは光が照射されない部分に静電潜像を形成する（正規現像方式）作用を行う。潜像形成手段4は、例えば、レーザ装置と光学系との組み合わせ、またはLEDアレイと光学系との組み合わせにより構成される。

【0024】現像手段5は、感光体ドラム1の表面に形成された静電潜像に現像剤（トナー粒子）を付着させる作用を行う。現像手段5は、通常、現像ローラ8、現像ローラ用ブレード9、トナー粒子10の収容手段（収容ケーシング）11、及び現像剤供給手段（供給ローラ）12を備えた現像装置である。現像ローラ8は、感光体ドラム1に対向して配置されており、通常、その一部が感光体ドラム1に接触するように近接して配置され、感光体ドラム1とは反対方向に回転させる。供給ローラ12は、現像ローラ8に接触して現像ローラ8と同じ方向に回転するようにし、現像ローラ8の外周にトナー粒子10を供給する。現像ローラ8は、現像装置内で回転させると、摩擦による静電気力などにより現像剤収容手段11内のトナー粒子10が外周面に付着する。現像ローラ用ブレード9は、回転する現像ローラ8の外周面に当接し、現像ローラ8の外周面に形成されるトナー粒子層の層厚を調節する。反転現像方式においては、感光体ドラム1表面の光照射部のみトナー粒子を付着させ、正規現像方式においては、光非照射部のみトナー粒子を付着させるように、現像ローラ8と感光体ドラム1との

間にバイアス電圧が印加される。現像ローラ8は、通常、導電性シャフトの外周にゴム弾性体（例、SBR、NBR、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなど）を被覆することにより製造される。現像ローラ用ブレード9は、通常、前記の如きゴム弾性体により作成されるが、必要に応じて、導電性カーボンブラックなどの導電性粒子を含有させて、電気抵抗値を調整する。

【0025】転写手段6は、現像手段5により形成された感光体ドラム1表面のトナー像を転写材（転写紙）7に転写するためのものであり、例えば、コロナ放電装置、転写ローラなどで構成される。転写手段5としては、好ましくは転写ローラを用いる。このような画像形成装置を用いて、現像手段により現像と同時に感光体上の残存トナーを回収するクリーナーレス方式（現像同時クリーニング方式）を適用するには、通常、特定の条件下で反転現像を行う方法を採用することができる。感光体ドラム1表面の未露光部（非潜像領域）の表面電位を V_c とし、露光部（潜像領域）の表面電位を V_i とする。現像ローラ8に印加される現像バイアス電圧を V_b とし、現像ローラ8の表面電位 V_b を現像バイアス電圧 V_b と等しいものとする。感光体ドラム1上の静電潜像は、静電潜像と同一極性に帯電したトナー粒子により反転現像される。 V_c 、 V_i 、及び V_b は、同一極性である。そして、反転現像において、各表面電位が $|V_c| > |V_i| > |V_b|$ の関係を満たすように設定する。

【0026】反転現像を行うためには、帯電手段3により、感光体ドラム1の表面を例えば $V_c = -800$ V程度に様に帯電させる。次に、潜像形成手段4により所定のパターンで光を照射して、帯電された感光体ドラム1の表面の帯電を部分的に解除し、所定のパターンで静電潜像を形成する。静電潜像が形成される領域の電位 V_i は、例えば、 -50 Vに近い電圧である。次に、現像手段5により、感光体ドラム1の表面の静電潜像を現像する。現像手段5の現像ローラ8の表面には、現像ローラ用ブレード9の作用により層厚が規制されて、実質的に球形トナー粒子10の単層が形成されている。現像ローラ8の表面電位 V_b が例えば -400 Vとなるように、現像ローラ8と感光体ドラム1との間にはバイアス電圧 V_b （例、 -400 V）が印加してある。現像ローラ8の周面に付着している帯電されたトナー粒子は、光照射部である静電潜像のパターンで、感光体ドラム1の表面に移動し、感光体ドラム1の表面には、静電潜像のパターンでトナー像が形成される。感光体ドラム1の静電潜像以外の領域に付着している残留トナー粒子10は、感光体ドラム1の表面電位と現像ローラ8の表面電位に基づく電界により、現像ローラ8側に移動する。その結果、現像と同時に、感光体ドラム1の表面のクリーニングを行うことができる。したがって、この反転現像方式では、図3に示すクリーニング手段2が不要とな

る。

【0027】現像同時クリーニングを行うための条件としては、感光体ドラム1の表面帯電電位を V_c とし、現像ローラ8の表面電位を V_b とした場合に、 $|V_c - V_b|$ （絶対値）が 50 V以上であればよい。図2に示す現像ローラ用ブレード9の先端の電位を V_m とし、供給ローラ12の表面電位を V_s とした場合には、 $|V_b| \leq |V_m| \leq |V_s|$ であることが好ましい。トナー粒子10の帯電電極及び感光体ドラム1の表面電位の極性が正である場合には、 $V_c - V_b \geq 50$ Vであり、 $V_b \leq V_m \leq V_s$ の関係であればよい。この関係は、正規現像における現像同時クリーニングの場合にも同様である。もちろん、本発明の重合トナーは、前記特定の画像形成装置に使用する態様に限定されず、各種の正帯電プリンターを用いた画像形成装置に好適に使用することができる。

【0028】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0029】〔実施例1〕スチレン70部、ブチルメタクリレート30部、低分子量ポリプロピレン2部、カーボンブラック（デグサ社、商品名プリンテックス150T）7部、Cr系染料（保土ケ谷化学社、商品名TRH）1部、重合開始剤としてサクシニックパーオキシド6部を室温のボールミルで分散を行い、均一な混合液を得た。上記混合液（重合性単量体組成物）を、リン酸カルシウム4部を微細に分散した純水350部に添加し、次いで、pH9以上の条件下に、ローターステーター型ホモミキサーにより高剪断攪拌を行い、上記混合液を水中に微細化して分散させた。次に、この水分散液を図1に示すように、ステンレス製重合器21の上部より1.0 mmφの吐出穴を有するシャワーノズル23を設置した、攪拌翼22が付いた重合器21に入れ、重合器内の上部及び側壁に向けて1 L/分の割合で水を連続的に散布し、 80°C で8時間攪拌下に重合した。重合転化率が100%に達したとき、散布を停止した。このようにして得られた重合体の分散液を、酸洗、水洗を十分に行った後、分離、乾燥して、体積平均粒径（ d_v ） $8 \mu\text{m}$ の重合トナーを得た。体積平均粒径は、コールターカウンタ法（コールター社製コールターカウンタTA-II）により測定した値である。上記重合トナーを電子顕微鏡で観察したところ、異形化トナーの割合は、0.3個数%であった。上記重合トナー100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.3部を外添し、非磁性トナーを得た。

【0030】＜画像形成装置＞ステンレスシャフト10 mmφの外周にゴム弾性体を4 mm厚に形成させ、その表面を研磨し、現像ローラ8を製造した。この現像ローラを、図2に示すように、感光ドラム1に接触幅が2 mmになるように接触させて配置した。感光ドラム1は、

有機感光体を用い、その外径は30mmであった。帯電装置3としては、感光ドラム1の表面電位が $V_c = -800V$ 程度に一樣になるような帯電ロールを用いた。静電潜像形成装置4としては、レーザー照射装置と光学系装置とを組み合わせたものを用いた。供給ローラ12としては、外径13mmのウレタンゴム製のスポンジローラを用いた。この供給ローラ12は、現像ローラ8に接触幅が2mmになるように接触させた。層厚規制ブレード9として、ウレタン製のゴム弾性体で構成された平板状のブレードを用いた。このブレードの電気抵抗は $6 \times 10^4 \Omega$ であった。このブレード9を、図2に示すように、現像ローラ8に対する線圧が $0.7 \sim 2 g/mm$ となるように現像ローラ8の外周に接触させて取り付け

た。
【0031】<クリーナーレス現像方式>また、本実施例では、反転現像方式で現像同時クリーニングを行うために、現像ローラ8と感光ドラム1との間に $-400V$ のバイアス電圧を印加した。層厚規制ブレード9には、 $-600V$ のバイアス電圧を印加した。供給ローラ12には、 $-600V$ のバイアス電圧を印加した。本実施例では、現像同時クリーニングなので、図3に示すようなクリーニング手段2は使用しなかった。本実施例に係る画像形成装置において、感光体ドラム1を周速40mm/秒で矢印方向に回転し、現像ローラ8を周速100mm/秒で矢印方向に回転し、供給ローラ12を周速50mm/秒で矢印方向に回転し、転写紙7に転写し、画像評価を実施した。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラのない鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定した画質が得られた。

【0032】[比較例1] 水の散布を止めた以外は実施例1と同様に重合し、重合トナーを得た。得られた重合トナーを電子顕微鏡で観察したところ、5.3個数%の異形化トナーが見られた。実施例1と同様に印字評価したところ、2000枚で白い筋が見られ、3000枚でカブリがひどくなった。

【0033】[実施例2] 実施例1における、重合器内の上部に向けて1L/分の割合で水の散布に替えて、リン酸カルシウム0.4部を微細に分散した純水350部に添加して調製した水系分散液を散布した以外は、実施例1と同様な方法で重合トナーを得た。得られた重合トナーを電子顕微鏡で観察したところ、異形化トナーは0.2個数%見られた。上記重合トナー100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを得た。次に、上記非磁性トナーを用い、実施例1と同様な装置で画像評価を行った。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラがなく、鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定した画質が得られた。

【0034】[実施例3] 実施例1において、固定したシャワーノズルの代わりに、イーグルパーツ社製の商品

名スピンボールという回転式散布装置を取り付けた。この散布装置は、自己回転することで上下360度に水を散布できる散布装置で、5分間連続散布した後15分間停止する間欠散布を10L/1分の割合で行った。また、実施例1におけるリン酸カルシウムの水分散液の代わりに、下記の水酸化マグネシウムコロイド分散液を用いた。

【0035】<水酸化マグネシウムコロイド分散液の調製>イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.38 \mu m$ で、 D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $0.82 \mu m$ であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ= $0.12 \sim 704 \mu m$ 、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。以上の他は実施例1と同様にして得られた重合体の分散液を、酸洗、水洗を十分に行った後、分離、乾燥して体積平均粒径 $8 \mu m$ の重合トナーを得た。この重合トナーを電子顕微鏡で観察したところ、異形化トナーは0.1個数%見られた。上記重合トナー100部に、流動化剤として疎水性シリカ0.5部を外添し、非磁性トナーを得た。次に、上記非磁性トナーを用い、実施例1と同様の装置を用いて、画像評価を実施した。得られた画像は、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラのない鮮明なものであり、2万枚の連続印字においても安定した画質が得られた。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、懸濁重合法により、大粒径の異形化重合トナーの含有率が小さく、粒径が揃った球形の重合トナーの製造方法が提供される。本発明の製造方法によれば、大粒径で異形化した重合トナーを分級手段を用いて除去する必要がないため、製造コストを低下させることができる。本発明の製造方法により得られた重合トナーを用いて画像形成を行うと、画像濃度が高く、地肌汚れ、ちり、ムラのない鮮明な高品質の画像を得ることができ、2万枚の連続印字においても安定した画質を維持することができる。また、本発明によれば、大粒径で異形化した重合トナーの生成を抑制することができる重合トナーの製造方法に使用される重合装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の重合トナーの製造方法に使用される重合装置の一例を示す断面略図である。

【図2】図2は、本発明の製造方法により得られる重合トナーにより画像形成をすることができる画像形成装置の一例を示す断面略図である。

【図3】図3は、本発明の製造方法により得られる重合トナーにより画像形成をすることができる画像形成装置の他の一例を示す断面略図である。

【符号の説明】

21：ステンレス製重合器

22：攪拌翼

23：シャワーノズル

24：液相

25：水の散布状態

1：潜像担持体（感光体ドラム）

2：クリーニング手段

3：帯電手段

* 4：潜像形成手段

5：現像手段

6：転写手段

7：転写材（転写紙）

8：現像ローラ

9：現像ローラ用ブレード（層厚規制ブレード）

10：現像剤（トナー）

11：現像剤収容手段

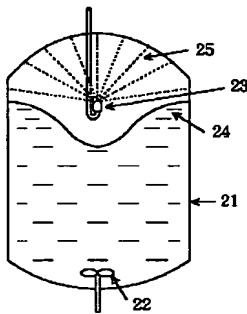
12：現像剤供給ローラ

10 A：ロールの回転方向を示す。

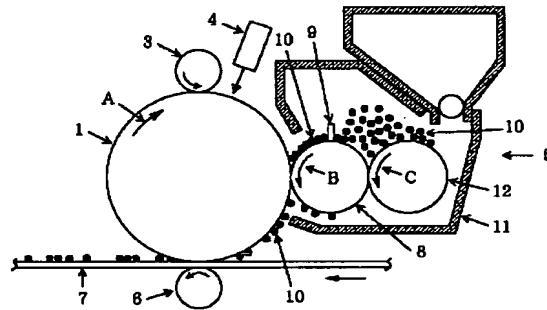
B：ロールの回転方向を示す。

* C：ロールの回転方向を示す。

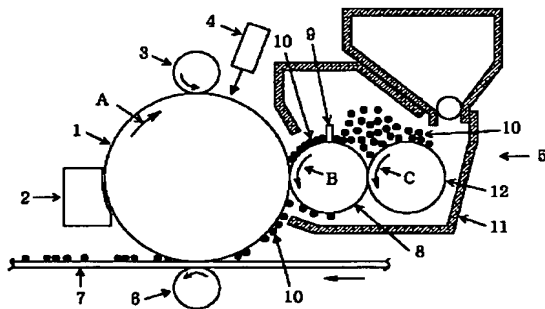
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08F 2/44

識別記号

F I

C08F 2/44

B